

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal hydride electrode which are occlusion and the homogeneous high hydrogen storing metal alloy which may be emitted in reversible about hydrogen, and is characterized by making a transition-metals rich layer form in the front face of this hydrogen storing metal alloy.

[Claim 2] The metal hydride electrode according to claim 1 to which the aforementioned transition-metals rich layer makes nickel a subject.

[Claim 3]  $\text{CaCu}_5$  in which the aforementioned hydrogen storing metal alloy contains nickel at least AB5 which has type structure It is a hydrogen storing metal alloy. It is the complex of rare earth elements with which the A side element contained at least one sort in La, Ce, Pr, and Nd. And the metal hydride electrode according to claim 1 which the B side element contains at least one sort in nickel, aluminum, Co, and Mn, and is characterized by the cooling rates at the time of alloy production being below 1000 degrees C / sec.

[Claim 4] The metal hydride electrode according to claim 3 characterized by La component being 30% or less in [ all ] a rare earth component in the A side composition of the aforementioned hydrogen storing metal alloy.

[Claim 5] The metal hydride electrode according to claim 3 or 4 in which it does not have a lucid concentration distribution within an alloy particle even if it measures under what conditions, when each composition element of the aforementioned hydrogen storing metal alloy analyzes by wavelength-dispersion type EPMA instrumental analysis.

[Claim 6] The manufacture method of the metal hydride electrode characterized by immersing the ground homogeneous high hydrogen storing metal alloy into acid solution, and forming a transition-metals rich layer in the front face of this hydrogen storing metal alloy.

[Claim 7] The metal hydride electrode according to claim 6 using the weak-acid solution which adjusted pH to 2-6 as the aforementioned acid solution.

[Claim 8] The metal hydride electrode according to claim 7 using an acetic-acid-acetate buffer solution as the aforementioned weak-acid solution.

[Claim 9] The manufacture method of the metal hydride electrode characterized by immersing the ground homogeneous high hydrogen storing metal alloy into elevated-temperature alkaline solution, and forming a transition-metals rich layer in the front face of this hydrogen storing metal alloy.

---

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10050309 A**(43) Date of publication of application: **20.02.98**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/38  
C23C 26/00  
C23C 30/00**(21) Application number: **08199483**(22) Date of filing: **30.07.96**(71) Applicant: **YUASA CORP**(72) Inventor:  
**MATSUMURA YUICHI  
TANAKA TOSHIKI  
KUROKUZUHARA MINORU  
OSHITANI MASAHIKO****(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE  
AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a hydrogen storage alloy electrode with good high rate discharge characteristics, while its capacity and life characteristics are maintained by forming a transition metal rich layer on the surface of a hydrogen storage alloy with high uniformity.

SOLUTION: A crushed hydrogen storage alloy with high uniformity is immersed in an acidic solution (an acetic acid - acetate buffer solution having a pH of 2-4) for treating the

surface. A transition metal rich layer, mainly comprising nickel is formed on the surface of the surface-treated hydrogen storage alloy. A hydrogen storage alloy electrode with high capacity, long storage life and good high rate discharge characteristics is obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50309

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

C 2 3 C 26/00

C 2 3 C 26/00

B

30/00

30/00

A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-199483

(22) 出願日

平成8年(1996) 7月30日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 松村 勇一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 田中 俊樹

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 黒葛原 実

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

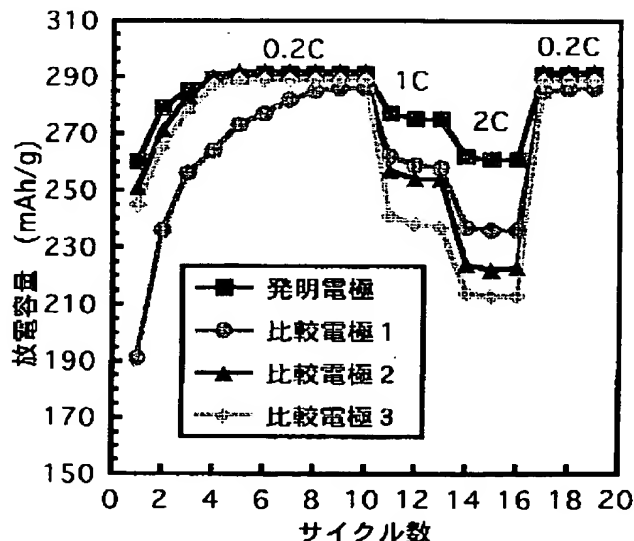
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵電極とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のものに比べ、容量、寿命の特性を維持しつつ、高率放電特性の大きい水素吸蔵電極を提供する。

【解決手段】 本発明の電極は、水素を可逆的に吸蔵、放出しうる均質性の高い水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成させたことを特徴とする。また、本発明の方法は、粉碎した均質性の高い水素吸蔵合金を酸性水溶液中に浸漬し、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を可逆的に吸蔵、放出し得る均質性の高い水素吸蔵合金であって、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成させたことを特徴とする水素吸蔵電極。

【請求項2】 前記遷移金属リッチ層が、ニッケルを主体とする請求項1記載の水素吸蔵電極。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金が、少なくともニッケルを含むCaCu型構造を有するAB<sub>2</sub>水素吸蔵合金であって、A側元素がLa, Ce, Pr, Ndのうち少なくとも1種を含んだ希土類元素の複合体であり、かつB側元素がNi, Al, Co, Mnのうち少なくとも1種を含んでいるものであって、合金作製時の冷却速度が1000℃/sec以下であることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵電極。

【請求項4】 前記水素吸蔵合金のA側組成の中で、La成分が全希土類成分中の30%以下であることを特徴とする請求項3記載の水素吸蔵電極。

【請求項5】 前記水素吸蔵合金の各構成元素が、波長分散型EPM A機器分析により分析を行ったときに、どのような条件下で測定しても、合金粒子内で明解な濃度分布を持たない請求項3または4記載の水素吸蔵電極。

【請求項6】 粉砕した均質性の高い水素吸蔵合金を酸性水溶液中に浸漬し、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成することを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法。

【請求項7】 前記酸性水溶液としてpHを2～6に調整した弱酸水溶液を用いる請求項6記載の水素吸蔵電極。

【請求項8】 前記弱酸水溶液として、酢酸-酢酸塩緩衝溶液を用いる請求項7記載の水素吸蔵電極。

【請求項9】 粉砕した均質性の高い水素吸蔵合金を高温アルカリ性水溶液中に浸漬し、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成することを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵電極とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金を負極材料として用いるニッケル-水素化物二次電池は低公害性で高エネルギー密度であることから、ニッケル-カドミウム電池に替わる電源としてポータブル機器や電気自動車などに用いられ、研究開発がさかに行われている。

【0003】従来のニッケル-水素化物二次電池はニッケル-カドミウム電池に比べ、ハイレート放電特性が低い。これはEV用など高出力密度が要求される場合において重要な課題である。ニッケル-水素化物電池のハイレート放電特性に影響を与えるのは水酸化ニッケル電極

よりも負極材料の水素吸蔵合金が大きく、合金のハイレート放電特性の改良が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、容量、寿命の特性を維持しつつ、ハイレート放電特性の大きい水素吸蔵電極とその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、水素を可逆的に吸蔵、放出し得る均質性の高い水素吸蔵合金であって、表面処理によりその粒子表面に遷移金属リッチ層を形成させた水素吸蔵合金を用いることを特徴とする水素吸蔵電極である。

【0006】本発明の第2は、前記遷移金属リッチ層が、ニッケルを主体とする水素吸蔵電極である。

【0007】本発明の第3は、前記水素吸蔵合金が、少なくともニッケルを含むCaCu型構造を有するAB<sub>2</sub>水素吸蔵合金であって、A側元素がLa, Ce, Pr, Ndのうち少なくとも1種を含んだ希土類元素の複合体であり、かつB側元素がNi, Al, Co, Mnのうち少なくとも1種を含んでいるものであって、さらに合金作製時の冷却速度が1000℃/sec. 以上の水素吸蔵電極である。

【0008】本発明の第4は、前記水素吸蔵合金のA側組成の中で、La成分が全希土類成分中の30%以下である水素吸蔵電極である。

【0009】本発明の第5は、前記水素吸蔵合金の各構成元素が、波長分散型EPM Aなど機器分析により分析を行ったときに、どのような条件下で測定しても、合金粒子内で明解な濃度分布を持たない水素吸蔵電極である。

【0010】本発明の第6は、表面処理として粉砕した水素吸蔵合金を酸性水溶液中に浸漬し、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成することを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法である。

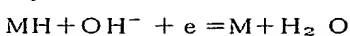
【0011】本発明の第7は、前記酸性水溶液としてpHを2～6に調整した弱酸水溶液を用いる水素吸蔵電極の製造方法である。

【0012】本発明の第8は、前記弱酸水溶液として、酢酸-酢酸塩緩衝溶液を用いる水素吸蔵電極の製造方法である。

【0013】本発明の第9は、前記表面処理として粉砕した水素吸蔵合金を高温アルカリ性水溶液中に浸漬し、この水素吸蔵合金の表面に遷移金属リッチ層を形成することを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法である。

## 【0014】

【作用】水素吸蔵合金電極の放電反応は次式で表される。



この反応をさらに細かく分けると、①イオン（上式の場合

合、 $\text{OH}^-$ )の拡散、②電子の拡散、③H原子の合金粒子内での拡散、④H原子の合金粒子内から表面への拡散、⑤水分子への結合反応となる。このうち、もし、①と②が律速であると仮定すると、対極となる水酸化ニッケル極でも同様にハイレート特性が低下するはずであるがそうはならない。従って、①、②は律速段階ではない。また、⑤は通常の水の電気分解反応と同じであるから除外される。③について考えると、水素吸蔵合金の主成分である希土類金属、特にLaは水素化物を形成しやすい元素であるが、一定量の水素と結合すると、その先は半導体化し抵抗率が上昇することが知られている。放電初期では合金中の水素濃度が高いため、Laなど希土類元素と結合しているHが多く存在する。このため、合金粒子内の拡散が遅くなりハイレート放電特性が低下する。そこで、本発明では希土類元素中のLa濃度を30%以下に減少して拡散速度を向上させた。また、上述の拡散律速はA側元素が偏析した場合にも起こりやすい。本発明では合金の冷却速度を速くして、合金組織の均質化を図った。さらに、④の表面反応も律速段階となり得る。そこで本発明では表面処理により、合金粒子表面にNiリッチ層を形成し、合金粒子内から表面への拡散を早くした。以上のように、希土類元素中のLa量の減少と急冷法による合金の均質化と表面処理の3つの要素の重ね合わせにより、ハイレート放電特性を向上することができた。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づき本発明を説明する。

【0016】先ず、 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$  (La30%、Ce50%、Pr5%、Nd15%)の組成となるように各金属を秤量し、溶解させ、例えば単ロール法により溶融合金を急冷した。得られた板状の合金を900℃でアニールした後、75 $\mu\text{m}$ 以下の大きさに粉碎して目的の水素吸蔵合金粉末とした。次にこの粉碎した合金粉末を60℃のpHを3.6に調整した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中に浸漬して攪拌し水洗、乾燥した。この合金試料にメチルセルロース水溶液などの増粘剤を加えてペースト状にし、ニッケル繊維基板に充填、乾燥後プレスして本発明電極を作製した。また、表面処理を行わない上述の合金を用いて同様の方法

で比較電極1を作製した。一方、B側組成は同じであるが、A側組成が異なる $\text{MmNi}_{3.8}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$  (La50%、Ce30%、Pr5%、Nd15%)の組成の合金粉末を同様の方法で鑄造し、同様の表面処理を行って、同様の方法で比較電極2を作製した。さらに、 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}$  (La30%、Ce50%、Pr5%、Nd15%)の組成で従来の高周波溶解炉により徐冷で合金を作製し、1000℃でアニールし、同様の表面処理を行った後、同様の方法で比較電極3を作製した。

【0017】このようにして作製した本発明電極と比較電極1、比較電極2及び比較電極3を用いて、通常のニッケル電極を相手極として、充放電を行った。その結果を図1に示す。図1から明らかな通り、1Cおよび2Cのハイレート放電では本発明電極が他の比較電極よりもかなりハイレート放電特性が向上していることが分かる。また、従来の合金を用いた比較電極3と比べ、放電容量が低下することもない。寿命もの面でも、本発明電極は合金組織を均質化しているので微粉化の抑制効果も働き、比較電極よりも長寿命である。

【0018】また、これら4種の電極のハイレート放電時の放電曲線を図2に示す。図2から明らかなとおり、放電初期の分極は本発明電極および比較電極2のいずれも同じ程度であるので、ハイレート放電特性の差は合金性能によるものであることが分かる。本発明電極は希土類元素中のLa量の削減と、急冷法による合金組織の均質化と、表面処理によるNiリッチ層の形成を重ね合わせたので、ハイレート放電特性が著しく向上した。

#### 【0019】

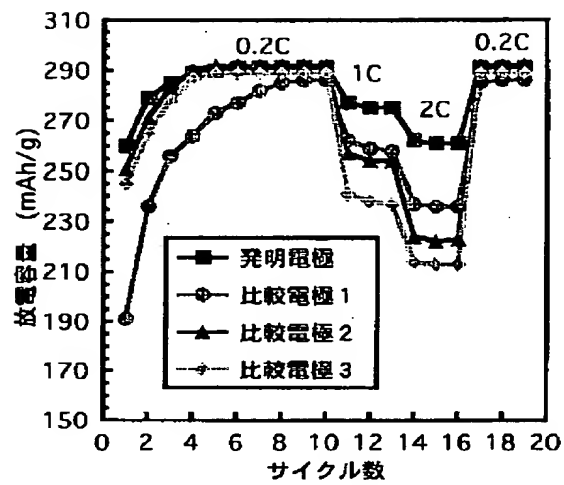
【発明の効果】上記のように、本発明の水素吸蔵電極では、水素吸蔵合金の希土類元素中のLa量の削減と、急冷法による合金組織の均質化と、表面処理によるNiリッチ層の形成により、高容量、長寿命の特性を維持しつつもハイレート放電特性を向上させるという極めて優れた効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

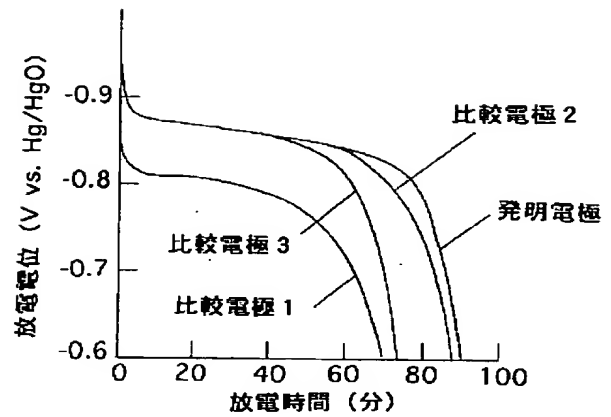
【図1】本発明電極と比較電極のサイクル数と放電容量の関係を示した図である。

【図2】本発明電極と比較電極の放電曲線の図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 押谷 政彦  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内